

E29

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-248480

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)10月4日

C 09 D 183/14
 // C 03 C 17/30
 C 08 J 7/04
 G 02 B 1/10

PMM

B
Z
Z

6609-4J
 8017-4G
 7446-4F
 8106-2H

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑥ 発明の名称 撥水性、防汚性を有する透明基材およびそれを装着した構造物

⑪ 特 願 平1-67588

⑫ 出 願 平1(1989)3月22日

⑬ 発 明 者 米 田 貴 重 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町松原1150 旭硝子中央研究所内

⑭ 発 明 者 若 林 常 生 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町松原1150 旭硝子中央研究所内

⑮ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑯ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

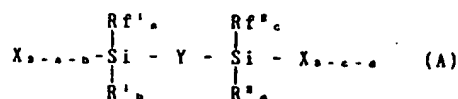
明 細 書

1. 発明の名称

撥水性、防汚性を有する透明基材および
 それを装着した構造物

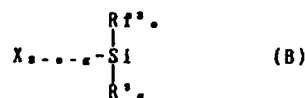
2. 特許請求の範囲

(1) 透明基材上に下記式(A) または / および
 (B) で表わされる化合物を必須成分として含
 有する組成物の塗膜が形成されてなることを
 特徴とする撥水性、防汚性を有する透明基
 材。



(但し、上記式において、Rf¹, Rf² はパーフルオ
 ルオロ基含有の有機基、R¹, R² は水素または
 炭素数1から6の有機基、a, bは独立に0
 または1~2の整数であって0 ≤ a+b ≤ 2、
 c, dは独立に0または1~2の整数であ
 って0 ≤ c+d ≤ 2、Yは2価の有機基であ

a+c=0の場合にはパーフルオロ基を含有す
 る2価の有機基、Xは加水分解可能な有機基
 を示す。)



(但し、上記式において、Rf³ はパーフルオ
 ロ基含有の有機基、R³ は水素または炭素数1
 から6の有機基、eは1~2の整数、gは0
 または1~2の整数であって0 ≤ e+g ≤ 2、
 Xは加水分解可能な有機基を示す。)

(2) 透明基材がガラスである請求項1記載の透
 明基材。

(3) 透明基材がプラスチックである請求項1記
 載の透明基材。

(4) 請求項1~3のいずれか1項に記載の透明
 基材を透視野部に装着してなる車輛。

(5) 請求項1~3のいずれか1項に記載の透明
 基材を透視野部に装着してなる船舶。

(6) 請求項1~3のいずれか1項に記載の透明

基材を透視野部に装着してなる航空機。

(7) 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の透明

基材を透視野部に装着してなる建築物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、撥水性、防汚性にすぐれた透明基材に関するものであり、さらに、それを透視野部に装着した車輛、船舶、航空機および建築物などの構造物に関するものである。

〔従来の技術〕

ガラスあるいは透明プラスチックなどの透明基材はその表面への埃りの付着、油汚れ、さらに雨滴、大気中の温度および湿度の影響による水分の凝縮などによって、透明性、透視性が失われ、それらは人の目に直接触れることから、不快感を与えるとともに、透明基材の有する機能を著しく低下させることになる。また、透明基材が開口部、透視野部などに用いられる場合、透明性、透視性が失われることは、その本来の目的が達せられないということ

の他に、特に車輛、船舶、航空機などにおいて重大事故を誘発する原因ともなり兼ねない。

特に、透明基材はその表面に付着した埃り、油汚れ、水滴などを除去しようとする強い払拭は、逆に表面に微細な傷をつけることにもなる。さらに、水分に伴われる異物粒子によってかかる損傷を一層著るしいものとするところもある。また、例えばガラスはその表面に水分が凝集したり、水によって濡れた場合、これら水分中にガラス成分が溶出し、アルカリ性となるため表面が容易に浸蝕されて、いわゆる焼けを生ずるということはよく知られていることである。その他、水分は透明基材の表面に付着することによって有害な影響を与え、損傷、汚染、着色、腐蝕などを促進させ、また電気的特性の変化、光沢不良などを誘発することになる。

このような現状において透明基材に対する撥水性あるいは防汚性の向上は強く求められているところである。したがって従来から、透明基材を撥水性にするため、例えばシリコン系ワッ

クス、ポリシロキサンからなるシリコン油や界面活性剤などを直接塗布する表面処理剤が提案されている。然るに、これらは塗布に伴う前処理を必要とするものが多く、且つ塗布時に発生する塗布ムラ、あるいは処理剤自身の基材への接着力が低いことによる長期の耐久性、並びに撥水性と防汚性とを満足し得るには至らず、しかも使用範囲が限定されていた。

また、本出願人は金属酸化物含有縮合体薄膜と含フッ素シリコン化合物の薄膜とを形成した防汚性—低反射性ガラスまたはプラスチック（特開昭 61-10043 号公報、特開昭 61-215235 号公報、特開昭 61-241143 号公報）、および含フッ素シリコン化合物／シランカップリン剤組成物の塗膜を形成した防汚性—低反射性プラスチック（特開昭 61-247743 号公報）を提案している。而して、撥水性、防汚性を有する透明基体として、特に高い信頼性、安全性さらに耐久性が重視される車輛用、船舶用、航空機用などに適応するには尚、特性は不充分である。

〔発明の解決しようとする課題〕

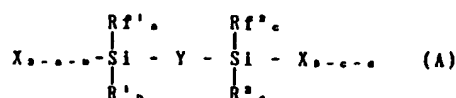
本発明は、上記の如き問題点に鑑みなされたものであり、従来の撥水性、防汚性処理が施された透明基材の有していた欠点を解消し得る組成物の研究、検討の過程において、多種類の透明基材に適用が可能であり、優れた撥水性及び防汚性を発現する組成物を見出し、しかも透明基材に処理した透明基材は撥水性、防汚性を有する透明基材として、その適用範囲は極めて広範に及ぶことが確認され、本発明を完成するに至ったものである。

したがって、本発明は撥水性、防汚性とを有し、耐擦傷性、耐薬品性にも優れていて、且つその効果は半永久的に持続する透明基材の提供を目的とし、さらに他の目的は、その透明基材を透視野部に装着した車輛、船舶、航空機、建築物などの構造物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は透明基材上に下記式 (A) または／および (B) で表わされる化合物を必須成分

として含有する組成物の塗膜が形成されてなることを特徴とする撥水性、防汚性を有する透明基材を提供するものである。



(但し、上記式において、 Rf^1, Rf^2 はパーフルオロ基含有の有機基、 R^1, R^2 は水素または炭素数1から6の有機基、 a, b は独立に0または1~2の整数であって $0 \leq a+b \leq 2$ 、 c, d は独立に0または1~2の整数であって $0 \leq c+d \leq 2$ 、 Y は2価の有機基であって $a+c=0$ の場合にはパーフルオロ基を含有する2価の有機基、 X は加水分解可能な有機基を示す。)



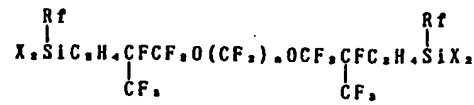
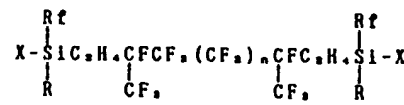
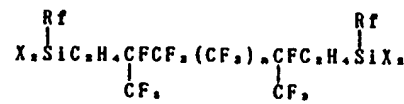
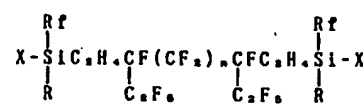
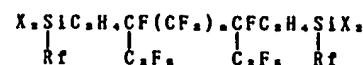
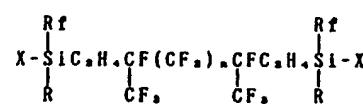
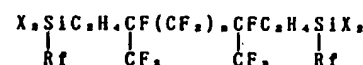
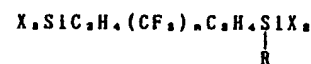
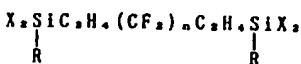
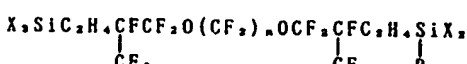
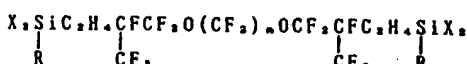
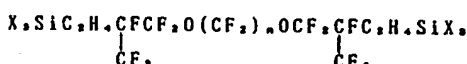
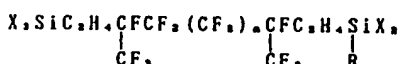
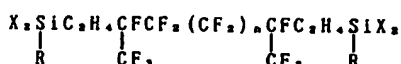
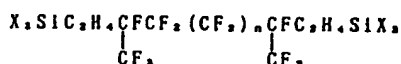
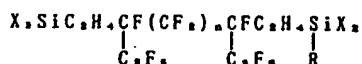
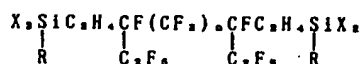
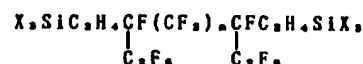
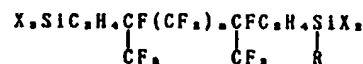
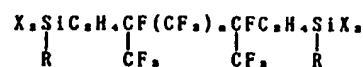
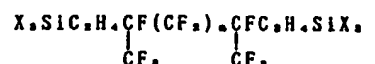
(但し、上記式において、 Rf^3 はパーフルオロ基含有の有機基、 R^3 は水素または炭素数1

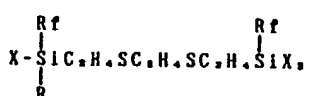
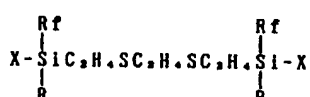
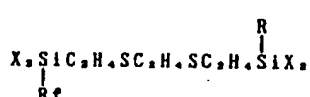
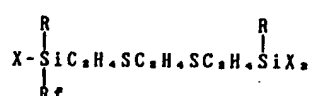
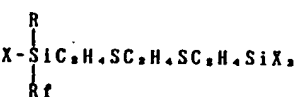
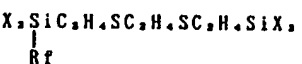
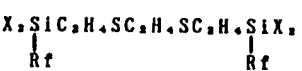
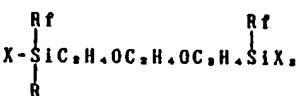
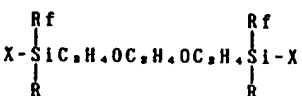
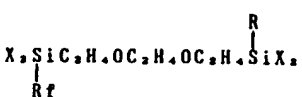
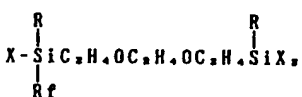
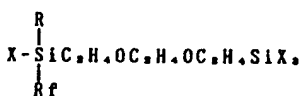
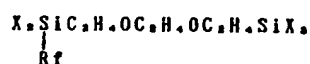
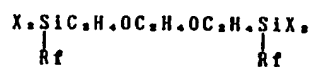
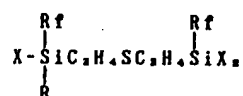
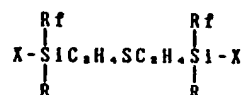
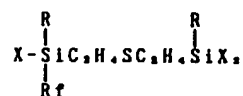
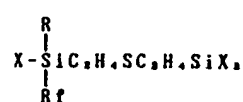
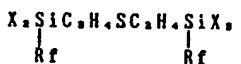
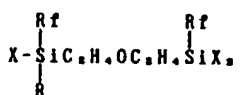
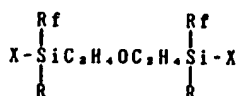
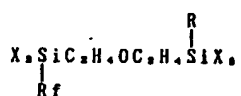
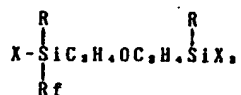
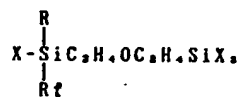
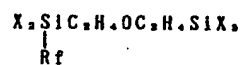
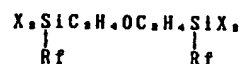
から6の有機基、 e は1~2の整数、 g は0または1~2の整数であって $0 \leq e+g \leq 2$ 、 X は加水分解可能な有機基を示す。)

また本発明は、上記の撥水性、防汚性を有する透明基材を透視野部に装着してなる車輛、船舶、航空機および建築物をも提供するものである。

本発明の透視基材において、被膜の形成に用いられる組成物として前記式(A) または/および(B) で表わされる化合物は撥水性、防汚性を発現するのに必須な成分である。

式(A) 化合物として具体的には、例えば

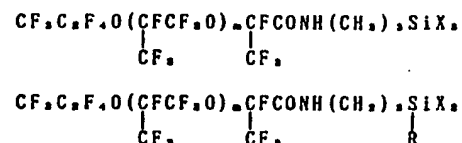
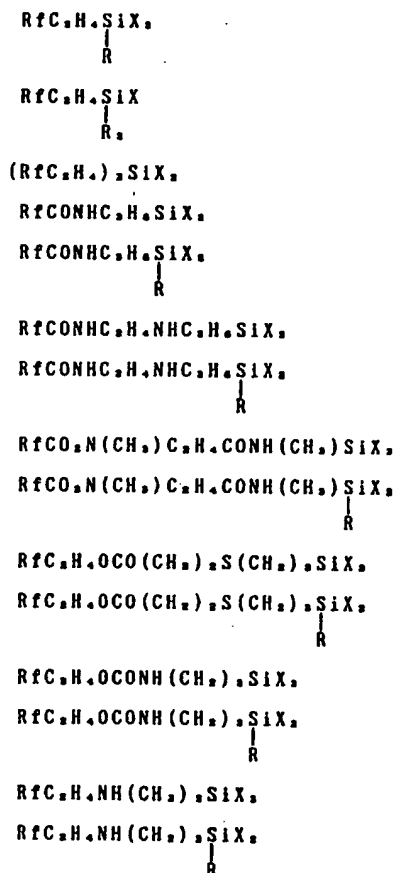




が挙げられる。ここで上記例示において、RfはC_nH_nCF₃、C_nH_n(CF₃)₂CF₂、C_nH_nOCOCF₃等のパーフルオロ基含有の有機基、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基、XはCl、OCH₃、OC_nH_n等の加水分解可能な基、nは1~16の整数を示す。

また(B)化合物として具体的には、例えば





が挙げられる。ここで、例示において、Rfは炭素数1～16のパーフルオロアルキル基、XはCl, OCH₃, OC₂H₅等の加水分解可能な基、mは1以上の整数を示す。

組成物において式(A)または(B)で表わされる化合物は、いずれか一方が含有されていることを必須とするが、両化合物が含有されてもよいことは勿論であり、式(A)または(B)で表わされる化合物間の割合は目的に応じて任意にすることが可能である。式(A)または(B)で表わされる化合物はそのままあるいは部分加水分解を行って使用するが、加水分解にあたっては、単に水を添加してもよく、また塩酸、酢酸、燐酸、硝酸、硫酸、スルホン酸等の酸性水溶液を添加してもよい。

組成物には、目的に応じて他の化合物、添加

剤などが添加される。これらの添加によって、この組成物の適用範囲を拡大することができる。かかる他の化合物、添加剤として、塩膜の耐久性、特性の持続性を高めるために好適なものとしてシリコン化合物及びその部分加水分解生成物が挙げられる。かかるシリコン化合物としては、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケートおよびt-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、およびその加水分解物さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、

フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、

α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリプロボキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-

エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロボキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメト

キシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシ

プロピルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、などジアルコキシシラ

ンまたはジアシルオキシシラン等を例示し得る。

上記のシリコン化合物の他に、例えばシリカゾルあるいは酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムなどの超微粒子金属酸化物、さらにはエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等の各種樹脂の添加も可能である。また、組成物の塗膜形成性（作業性）を高めるために界面活性剤の添加も有用である。

組成物に添加される必須成分の他の上記の如きシリコン化合物、シリカゲル、超微粒子金属酸化物、および各種樹脂などの量は、必須成分100重量部に対して、シリコン化合物は10～40重量部、シリカゲルおよび超微粒子金属酸化物は5～20重量部、樹脂は0.5～5重量部で充分である。而して、かかる添加成分は1種のみで添加で効果が認められるが、2種以上併用してもよいことは勿論である。

組成物は透明基材に塗膜として形成させるこ

ガラス組成に着色剤などを含む紫外線吸収ガラス、さらには表面処理された熱線反射ガラス、鏡面ガラスなど、その種別を問わない。プラスチックはその材質として、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリ（ジエチレングリコールビスアリルカーボネート）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、不飽和ポリエステルなどが挙げられ、単板、積層板などを問わない。

また、透明基材の形状として平板に限定されることなく、全面に、あるいは部分的に曲率を有するものなど目的に応じた任意の形状であてよいことは勿論である。

透明基材上への組成物の塗膜の形成に際して基材表面の特別な前処理は必要としないが、目的に応じて前処理を行うことは何ら問題はなく、例えば希釈したフッ酸、塩酸等による酸処理、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム水溶液等によるアルカリ処理、あるいはプラズマ照射等による放電処理を行うことができる。

とから、必須成分および他の化合物、添加剤などの添加成分とを有機溶媒によって、溶解あるいは希釈して溶液状の形態に調製する。この有機溶媒による液状物において含まれる組成物の量は塗膜の形成性（作業性）、安定性、塗膜厚さ、さらには経済性を考慮して決定されるが、0.1～30重量%であるのが好ましい。有機溶媒としてはアルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族系溶剤類が上記条件を満足するものとして好適に使用し得る。而して、有機溶媒は1種に限定されることなく、相溶性を有する2種以上を併用することもできる。

透明基材はガラスおよびプラスチックであり、ガラスとしては普通ガラス、強化ガラス、合わせガラス（但し、合わせ用フィルムの軟化温度以下での塗膜形成を必要とする。また、予め片面のみに塗膜の形成されたガラスを用いて、塗膜の形成されない面にフィルムを合わせてなる合わせガラスをも含む）、また、例えば

透明基材上への組成物の塗膜の形成は調製された組成物を含む有機溶媒よりなる液状物を通常の塗布方法によって透明基材表面に塗布、例えばはけ塗り、ロール塗り、流し塗り、回転塗り、スプレー吹付け、浸漬などの各種の方法によって行ない、塗布後は透明基材の耐熱性を考慮して50～500℃の温度で5分～120分加熱して硬化させる。形成される塗膜の厚さは組成物を含む液状物の組成物濃度、塗布条件、加熱条件などによって適宜制御し得て所望膜厚に応じて選定される。本発明において透明基材上に形成される塗膜は、組成物にフッ素を含有することから屈折率が低く、これ故に低反射性も付与される。かかる効果を期待する場合、塗膜の厚さを光学的干渉が生じる厚さに制御することによって達成される。特に防汚性、撥水性を発現するには理論的には塗膜の厚さは単分子層以上あれば良く、これに経済的効果も加味して2μ以下であるのが望ましい。また、組成物はフッ素を含有することから、形成された塗膜の表面

での摩擦が低減され、基材表面での耐擦傷性も著るしく向上することが期待できる。

ここで、透明基材上の塗膜の形成は一表面に限定されることなく、両表面であってもよいことは勿論であり、かかる塗膜の形成には例えば浸漬法の採用によって容易になし得る。

かくして得られる塗膜の形成された透明基材は、車輛、船舶、航空機、建築物などの構造物の透視野部に通常の方法によって容易に装着することかできる。而して、透視野部とは、車輛などにおいて、例えば自動車のフロント、リヤ、サイドなどであり、また建築物においては窓、ドア、ショーウィンド、さらにはカーテンウォールにおける外壁などを含むものである。

かかる透明基材の装着された構造物において車輛、船舶、航空機などは透明基材の有する撥水性によって表面に付着する水滴ははじかれ、特に、運行に伴なって受ける風圧の作用によって基材表面上を急速に移動し、水滴として留る

ことなく、例えばフロント部においてワイパーなどを使用することなく充分に視野が確保される。また水滴が氷結するような環境下においても氷結することなく、仮りに氷結したとしても解凍は著るしく速い。

また、構造物において建築物、特に高層建築物の窓などは埃り、水滴の付着により、美観上からも定期的な清拭作業を必要としていて危険性を伴うが、本発明の透明基材を装着してなる建築物においては、透明基材の表面は撥水性、防汚性を有することから清拭作業回数を低減し得て、しかも清拭は極めて容易になし得る。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[実施例]

実施例において塗膜の形成された撥水性、防汚性を有する透明基材の評価方法は次の通りである。

① 防汚性効果の確認

①-a ヘキサデカンの接触角を測定した。

①-b 油汚れの清浄性として、指を表面に押しつけて指紋を転写せしめ、これを綿布で20往復拭き取りその後の外観を観察し、以下の基準で評価した。

- A. 完全にきれいに油汚れが拭き取れる。
- B. すこし油汚れが残る。
- C. かなり油汚れが残る。

② 撥水性効果の確認

②-a 水の接触角を測定した。

②-b サンプル面から20cmの距離に保持したノズルから上水を全面に約30分間スプレーした後、表面に残存する水滴を肉眼で観察し以下の評価基準で評価した。

- A. サンプル表面に全く水滴が残らない。
- B. サンプル表面に少し水滴が残る。
- C. サンプル表面にかなり水滴が残る。
- D. サンプル表面で水が濡れ広がる。

③ 耐久性の評価

湿度90%、温度50℃の加速試験機にサンプルを入れ、1ヶ月放置した後、上記①防汚性および②撥水性効果の確認と同様にそれぞれの効果の確認を行った。

実施例1

式(A)で表わされる化合物として下記式(A-1)化合物19.0g、式(B)で表わされる化合物として下記式(B-1)化合物5.0gおよび添加剤としてテトラメトキシシラン5.6gとを攪拌子がセットされた3ツ口フラスコに秤取し、さらに有機溶媒としてイソプロピルアルコール600g、2-メチル-2-プロパノール1400gを加えた。次にアルミニウムアセチルアセトナート2.2gを加えてよく攪拌した。これに1% HCl水溶液5.7gを徐々に滴下した。滴下終了後25℃に保温し7日間放置して組成物溶液を調製した。



上記のようにして得られた組成物溶液にあらかじめ洗浄したガラス板 (10cm×10cm、厚さ5mm) を浸漬後、6 cm/minの速さで引き上げ、続いて加熱炉にて 200℃、30分焼成して、塗膜の形成された透明基材を得た。

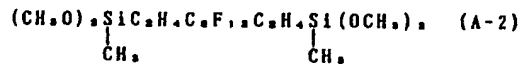
この透明基材を前記の評価方法に従って評価し、その結果を第1表に示す。

比較例 1

実施例 1 にて用いたと同様のガラス板について塗膜を形成することなく、無処理状態で評価を行った。その結果を第1表に示す。

実施例 2

実施例 1 における式 (A-1) 化合物に代えて下記式 (A-2) 化合物 16.4 g を用いた他は実施例 1 と同様にして組成物溶液を調製し、これをガラス板に処理して塗膜の形成された透明基材を得た。この透明基材を評価し、その結果を第1表に示す。



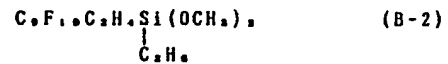
その他の添加成分を第2表に示す量添加して実施例 1 と同様にして組成物溶液を調製した。さらに第2表に示すように式 (A-1) 化合物あるいは式 (B-1) 化合物それぞれに、その他の添加成分を添加して実施例 1 と同様にして組成物溶液を調製した。

また、比較例として第2表に示すように添加成分のみの組成物溶液を調製した。

これらの組成物溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてガラス板に処理して塗膜の形成された透明基材を得た。この透明基材を評価し、その結果を第3表に示す。

実施例 3

実施例 1 における式 (B-1) 化合物に代えて下記式 (B-2) 化合物 4.9 g を用いた他は実施例 1 と同様にして組成物溶液を調製し、これをガラス板に処理して塗膜の形成された透明基材を得た。この透明基材を評価し、その結果を第1表に示す。



第 1 表

	外観	接触角 ヘキサデカン	接触角 水	防汚性 効果	撥水性 効果	耐久性 防汚性	耐久性 撥水性
実施例 1	良好	74°	118°	A	A	A	A
2	良好	74°	109°	A	A	A	A
3	良好	69°	115°	A	A	A	A
比較例 1	良好	9°	21°	C	D	—	—

実施例 4～10、比較例 2～3

実施例 1 における式 (A-1) 化合物および式 (B-1) 化合物の量を第2表の量とし、さらにそ

第 2 表

	必須成分 (g)		添加成分 (g)				
	(A-1)	(B-1)	X 1	X 2	X 3	X 4	X 5
実施例 4	19.0	5.0	6.8				
5	19.0	5.0		5.9			
6	19.0	5.0			7.4		
7	19.0	5.0				2.2	
8	19.0	5.0					0.2
9	24.0		4.5				
10		24.0	4.5				
比較例 2			5.8	20.0			
3			5.8	10.0	10.0		

X 1 = テトラメトキシシラン

X 2 = γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

X 3 = ジメチルジメトキシシラン

X 4 = イソプロピルアルコール 分散剤: “イソプロ” (触媒化成社製)

X 5 = エポキシ樹脂: “EP827” (油化シエル社製)

第 3 表

	外観	接触角 ヘキサデカン	接触角 水	防汚性 効果	撥水性 効果	耐久性 防汚性	耐久性 撥水性
実施例 4	良好	68°	108°	A	A	A	A
5	良好	66°	106°	A	A	A	A
6	良好	66°	110°	A	A	A	A
7	良好	72°	108°	A	A	A	A
8	良好	58°	99°	A	A	A	A
9	良好	40°	85°	A	A	A	A
10	良好	72°	118°	A	A	A	A
比較例 2	良好	20°	73°	C	B	B	B
3	良好	30°	72°	C	B	B	B

実施例 1 1

実施例 1 で得られた、塗膜の形成された透明基材を第 4 表に示す薬品に 24 時間浸漬し、取り出して直ちに洗浄した後、この透明基材を前記の評価方法に従って防汚性①-b、撥水性②-bを確認しその結果を第 4 表に示す。

第 4 表

薬 品	外 観	防 汚 性 効 果	撥 水 性 効 果
メタノール	変化ナシ	A	A
アセトン	変化ナシ	A	A
3%硫酸水溶液	変化ナシ	A	A
トルエン	変化ナシ	A	A
3%水酸化ナトリウム 水溶液	変化ナシ	A	A
水	変化ナシ	A	A
イソプロピルアルコール	変化ナシ	A	A
市販品洗剤、 漂白剤	変化ナシ	A	A
15%フッ素水溶液	変化ナシ	A	A
四塩化炭素	変化ナシ	A	A
ガソリン	変化ナシ	A	A

また、比較例として上記のポリメチレンメタクリレート板、ポリカーボネート板、CR-39 板について塗膜を形成することなく無処理状態で評価を行った。その結果を第 6 表に示す。

第 6 表

	基材 材質	接触角 ヘキサデカン	接触角 水	防汚性 効 果	撥水性 効 果	耐久性 防汚性	耐久性 撥水性
実施例 13	AC	72°	116°	A	A	A	A
14	PC	72°	118°	A	A	A	A
15	CR	76°	118°	A	A	A	A
比較例 4	AC	20°	59°	C	D	-	-
5	PC	33°	72°	C	D	-	-
6	CR	9°	64°	C	D	-	-

AC=ポリメチルメタクリレート
PC=ポリカーボネート CR=CR-39

実施例 1 6 ~ 1 8

実施例 1 ~ 3 において、ガラス板を予め 2 % - フッ酸水溶液にて 1 分間前処理し、充分水洗した後、これを用いた他は実施例 1 ~ 3 と同様にして塗膜の形成された透明基材を得た。

この透明基材を評価し、その結果を第 7 表に示す。

実施例 1 2

実施例 1 で得られた、塗膜の形成された透明基材を、テーバー摩耗試験機にかけ、第 5 表に示した回転数摩耗後のヘーズ値変化と防汚性、撥水性を評価し、その結果を第 5 表に示す。

第 5 表

テーバー 摩耗回転数	ヘーズ値変化 (%)	接触角 ヘキサデカン	接触角 水	防汚性 効 果	撥水性 効 果
0	-	74°	118°	A	A
100	0.2	65°	108°	A	A
300	0.4	60°	92°	A	A
500	0.6	42°	74°	B	B

実施例 1 3 ~ 1 5、比較例 4 ~ 6

実施例 1 における透明基材のガラス板に代えてポリメチルメタクリレート板、ポリカーボネート板、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)板(以下、CR-39 板と略す)を用い、組成物溶液に浸漬後の焼成条件を 80 °C、30 分とした他は実施例 1 と同様にして塗膜の形成された透明基材を得た。

第 7 表

実施例	塗 膜 組 成 (実施例)	外 観	接触角 ヘキサデカン	接触角 水	防汚性 効 果	撥水性 効 果	耐久性 防汚性	耐久性 撥水性
16	1	良好	74°	118°	A	A	A	A
17	2	良好	70°	116°	A	A	A	A
18	3	良好	72°	117°	A	A	A	A

実施例 1 9、比較例 7

実施例 1 にて得られた塗膜の形成された透明基材および比較例として実施例 1 で用いたと同様のガラス板について塗膜を形成することなく無処理状態での表面摩擦係数測定および下記の評価方法による耐擦傷性を評価した。それらの結果を第 8 表に示す。

耐擦傷性の評価

表面を SW (ボンスター社製 #0000) で擦り、傷の程度を肉眼で観察し、以下の評価基準で評価した。

A. 全く傷が見られない。

B. 少し傷が認められる。

C. かなり激しく傷が付く。

第 8 表

	静止摩擦係数	動摩擦係数	耐擦傷性
実施例 19	0.21	0.10	A
比較例 7	1.51	0.97	B

実施例 20、比較例 8

実施例 13 にて得られた塗膜の形成された透明基材および比較例として、実施例 13 で用いたと同様のポリメチルメタクリレート板について塗膜を形成することなく無処理状態での表面摩擦係数測定および耐擦傷性を実施例 19 と同様に評価した。それらの結果を第 9 表に示す。

第 9 表

	静止摩擦係数	動摩擦係数	耐擦傷性
実施例 20	0.23	0.11	A
比較例 8	0.84	0.52	C

凝縮してフロントガラスに氷結するような環境下（0℃～-5℃）での走行テストにおいてフロントガラスでの氷結は全く認められなかった。次いで更に厳しい低温環境下（-10℃～-15℃）においてはフロントガラスでの氷結も認められるが、その解凍が早く、未処理のフロントガラスに比し著るしい差が認められた。

〔発明の効果〕

本発明の塗膜の形成された撥水性、防汚性を有する透明基材は実施例にても明らかとされるように優れた効果が認められる。即ち、

- ① 撥水性、防汚性に優れていて、埃り、水滴の付着、あるいはそれによる例えば水アカの発生などがなく、希れにそれらの発生があっても容易に除去することができて、洗浄の簡略化が図れる。
- ② 撥水性、防汚性の効果は持続性に優れ、半永久的にその状態を維持する。
- ③ 耐薬品性にも優れていて、例えば海水が直接接触れる船舶の透視野部においても効果を発

実施例 21

実施例 1 にて調製した組成物溶液を自動車用フロント強化ガラスの表面に塗布し、実施例 1 と同様にして塗膜を形成した。かくして得られた塗膜の形成されたフロント強化ガラスを自動車のフロントに装着した。この自動車を日中約 4 時間の走行テストを 1 週間行ない、日毎にフロント表面への塵埃の付着状態、また雨天時においては水滴の付着状態を肉眼で観察した。その結果、塵埃の付着あるいは、水滴の付着による汚れ、水アカの発生は全く認められず、希れにそれらの発生が認められても、ティッシュペーパーで軽く拭うことによって容易に除去され、優れた防汚性、撥水性が認められた。

また雨天時においては表面の水滴は、はじかれ、走行による風圧との相互作用によって速やかに移動してしまい、ワイパーを使用することなく視界が確保された。

さらに、未処理のフロントガラスに付着している水滴が氷結する、あるいは空気中の水分が

揮する。

- ④ 広範囲の透明基材に対して特殊な前処理を施すことなく、連続的に塗膜が形成され得て、経済的効果も極めて高い。
- ⑤ 被膜の形成された透明基材は、車輛、船舶、航空機、さらには建築物の透視野部に容易に装着し得て、従来の装着手法を採用し得る。
- ⑥ 撥水性、防汚性に優れることから、例えば自動車のフロント部へ装着することによって、ワイパーなどを必要とすることなく、一部の部品の装備を省略させる可能性をも有している。
- ⑦ また、例えば高層建築物、航空機などの透視野部の外方からの危険な作業を伴う、消拭化作業を回避、あるいはその回数を減らすことが可能となる。

以上のような効果は従来では使用不可能であった分野にまで、その適用範囲を拡大することが期待される。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫